第 42 卷　第 4 期
2022 年 8 月

桂林电子科技大学学报
Journal of Guilin University of Electronic Technology

Vol. 42，No. 4
Aug. 2022

PAM-PDA-PEG 改性气凝胶的光热转换性能研究

孙志强[1]，周建华[1,2]，苗　蕾[1,2]

（1. 桂林电子科技大学 材料科学与工程学院，广西 桂林　541004；
2. 桂林电子科技大学 广西信息材料重点实验室，广西 桂林　541004）

摘　要：气凝胶具有高孔隙率和低热导率，能够吸收太阳光并转换为热能加热液态水，因此被广泛应用于太阳能驱动水蒸发领域，可以实现高效的海水淡化和污水处理。为了提高气凝胶的水蒸发速率，选择吸水性好的聚丙烯酰胺（PAM）为基底，聚多巴胺（PDA）为亲水改性材料，聚乙二醇（PEG）为分散剂，通过冷冻干燥法制备 PAM-PDA-PEG（PG-PAM）改性气凝胶。利用扫描电镜（SEM）、傅里叶变换红外光谱（FTIR）、紫外/可见/近红外分光光度计（UV-vis-NIR）、水接触角和拉曼光谱（Raman）对改性气凝胶的微观形貌、化学组成、光学性质、亲水性及水状态进行了表征。还利用模拟蒸发系统测试了 PAM-PDA-PEG 的光热转换性能。结果表明，纯 PAM 的光热转换性能较弱，但经过改性后的 PAM-PDA-PEG 气凝胶不仅具有良好的吸光性和亲水性，还蕴含大量的中间水，可以有效地降低蒸发所需要的能量。经过测试，PAM-PDA-PEG 在 1 $kW\cdot m^{-2}$ 的光强下蒸发速率达到 2.40 $kg\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，是纯 PAM 的 5 倍。此外，脱盐和染料去除实验证明了 PAM-PDA-PEG 实际应用能力。

关键词：太阳能；光热转换；改性气凝胶；水蒸发；中间水

中图分类号：TB34　　**文献标志码：**A　　**文章编号：**1673-808X(2022)04-0318-06

Photothermal conversion performance of PAM-PDA-PEG modified aerogels

SUN Zhiqiang[1]，ZHOU Jianhua[1,2]，MIAO Lei[1,2]

（1. School of Material Science and Engineering，Guilin University of Electronic Technology，Guilin 541004，China；
2. Guangxi Key Laboratory of Information Material，Guilin University of Electronic Technology，Guilin 541004，China）

Abstract：Aerogels with high porosity and low thermal conductivity can absorb sunlight and convert them into thermal energy to heat water，thus are widely used in the field of solar vapor generation to achieve efficient desalination and sewage treatment. In order to improve the evaporation rate of aerogels，PAM-PDA-PEG modified aerogels were prepared by freeze-drying using polyacrylamide (PAM) with good absorbency as substrate，polydopamine (PDA) as hydrophilic modification material and polyethylene glycol (PEG) as dispersant. Scanning electron microscopy (SEM)，Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)，ultraviolet/visible/near-infrared spectrophotometer (UV-vis-NIR)，water contact angle and Raman spectroscopy (Raman) were used to characterize the micromorphology，chemical composition，optical properties，hydrophilicity and water state of the modified aerogels. The photothermal conversion performance of PAM-PDA-PEG were also tested by simulated evaporation system. The results show that the photothermal conversion performance of pure PAM is weak，but the modified PAM-PDA-PEG aerogels not only have good absorbance and hydrophilicity，but also contain a large amount of intermediate water which can effectively reduce the energy required for evaporation. Under the light intensity of 1 $kW\cdot m^{-2}$，the evaporation rate of PAM-PDA-PEG reaches 2.40 $kg\cdot m^{-2}\cdot h^{-1}$，which is five times that of pure PAM. In addition，desalination and dye removal experiments proved the practical application ability of PAM-PDA-PEG.

Key words：solar energy；photothermal conversion；modified aerogels；water evaporation；intermediate water

收稿日期：2022-04-29

基金项目：国家自然科学基金（52173094）；广西自然科学基金（2019GXNSFFA245010）

通信作者：周建华（1982—），男，副教授，博士，研究方向为太阳能驱动水蒸发材料与应用。E-mail：jianhuazhou@guet.edu.cn

引文格式：孙志强，周建华，苗蕾. PAM-PDA-PEG 改性气凝胶的光热转换性能研究[J]. 桂林电子科技大学学报，2022，42(4)：318-323.

人类社会的快速发展导致了地球资源的快速消耗以及环境污染日益加剧,其中水资源短缺及水污染现象尤为严重,影响着人们的生存和可持续性健康发展。传统的处理方法包括物理吸附、电化学沉积、膜分离等,具有设备安装和运行成本高、能耗高以及易产生二次污染等问题,限制了这些技术的大规模使用,也难以满足持续性发展的要求。而以太阳能蒸汽技术为基础,通过太阳能光热转换材料吸收太阳能加热液态水,使之快速蒸发,并通过冷凝装置获得干净的淡水,实现海水淡化、污水处理[1-4]。太阳能蒸汽技术对材料和设备都没有太高的要求,相比于传统的海水淡化和水处理技术,成本低廉,而且不需要消耗化石能源、化学药品,对环境友好,已成为最具发展潜力的海水淡化和水处理技术之一[5-8]。但在材料合成和应用层面存在制备工艺复杂和稳定性差的问题,限制了系统的长期高效运行[9-12]。因此,研究具有高性能、稳定的太阳能蒸发器具有十分重要的意义。

相对于水凝胶而言,气凝胶具有高孔隙率和低热导率的优点,从而能够实现高效稳定的太阳能水蒸发。但在实际应用中气凝胶出现机械性能差、亲水性不佳的缺点,限制了其大规模使用[13-14]。因此,本研究利用聚乙二醇和聚多巴胺对聚丙烯酰胺进行改性,提高机械性能的同时还增强了亲水性[15-18]。经过冷冻干燥法制备的改性气凝胶具有良好的通道,可以在蒸发时将水稳定输送到蒸发界面。此外,大量亲水基团的加入使得改性气凝胶具有良好的水化能力,这是形成中间水的基础。由于中间水在蒸发时所需要的能量更低,所以能够有效提高蒸发速率[19-20]。

1 材料制备和表征测试

1.1 PAM-PDA-PEG改性气凝胶的制备

PDA的制备:取0.2 g盐酸多巴胺和0.12 g三(羟甲基)氨基甲烷加入到100 mL去离子水中,并用NaOH调节pH至8.5,然后搅拌24 h得到PDA。

PAM-PDA-PEG(PG-PAM)改性气凝胶的制备:取10 mL制备的PDA溶液并向其中加入0.2 mL PEG,搅拌10 min后再向其中加入0.1 mL多壁碳纳米管分散液。然后依次加入2 g丙烯酰胺、0.2 g N, N′-亚甲基-双丙烯酰胺、0.2 g亚硫酸氢钠和0.02 g过硫酸铵,搅拌1 min后倒入模具。最后将模具放入冷冻干燥机中,在−40 ℃下冷冻2 h再真空干燥20 h,得到PAM-PDA-PEG改性气凝胶。

1.2 PAM-PDA-PEG改性气凝胶的表征

PAM-PDA-PEG的表面形貌通过SEM进行观察,利用FTIR分析了PAM-PDA-PEG的化学组成,其吸光性能由UV-Vis-NIR测试,通过水接触者表征了PAM-PDA-PEG的亲水性,利用电感耦合等离子体原子发射光谱(ICP-AES)测量蒸发液的离子浓度,通过Raman分析了气凝胶内部水的组成。

1.3 太阳能光热转换性能测试

将容器放在电子天平上,容器内盛有水,上方被聚乙烯泡沫覆盖。聚乙烯泡沫中间有一小孔,气凝胶上端插入空中,下端接触到水。然后使用氙灯照射模拟太阳光,电子天平另一端连接电脑,容器的质量变化通过电子天平输出到电脑上。实验温度被控制在25 ℃±1 ℃,湿度为50%±2%。

2 结果分析与讨论

2.1 SEM

图1为PAM-PDA-PEG改性气凝胶的SEM图片。从图中可以看出气凝胶内部具有良好的孔洞结构,可以保证水在气凝胶内部稳定的输送。PEG的加入使得单体丙烯酰胺可以很好地分散在溶液内,经过低温冷冻时,单体聚合形成的网格状将逐渐形成的冰晶包围在其中,接着真空干燥时,冰晶升华,从而在聚合物中留下均匀的孔洞结构。

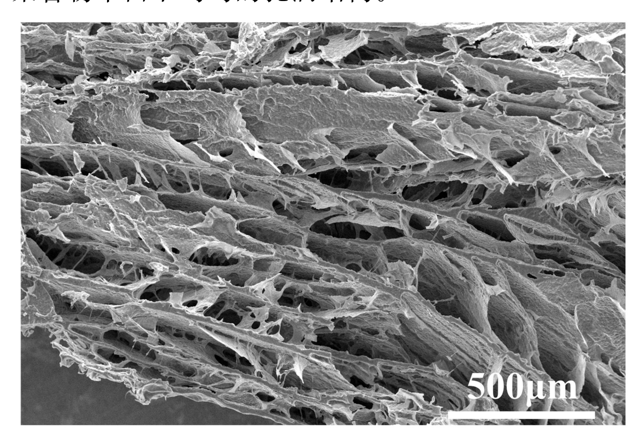


图1 PAM-PDA-PEG的SEM图

2.2 FTIR和UV-vis-NIR

图2为两种气凝胶的红外光谱图。由于聚丙烯酰胺上含有大量的氨基和羰基,所以从图2中可以看出,在3 190 cm^{-1}处是N—H的拉伸振动峰,在1 678 cm^{-1}的峰是由C═O的拉伸振动引起的。由

于 PDA 的加入不仅加强了氨基峰，还带来了许多的羟基基团，PAM-PDA-PEG 上 3 415 cm^{-1} 的峰便是由 O—H 的拉伸振动引起。大量亲水基团的引入不仅提升了改性气凝胶的亲水性，也能促进中间水的生成。

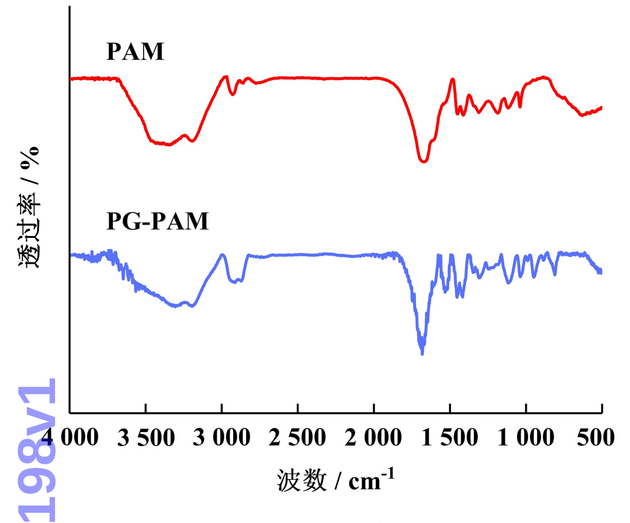


图 2 PAM-PDA-PEG 的 FTIR 光谱

图 3 是两种气凝胶的紫外吸收光谱，它是通过

$$A = 1 - R - T \tag{1}$$

计算得到，式中：A 为吸光率；R 为反射率；T 为透过率[21-22]。由于 PAM 的透过率比较高，所以导致了其实际吸光率比较低。而 PAM-PDA-PEG 的透过率接近于零，并且多壁碳纳米管的加入使得其吸光率有效提升到了 95%。

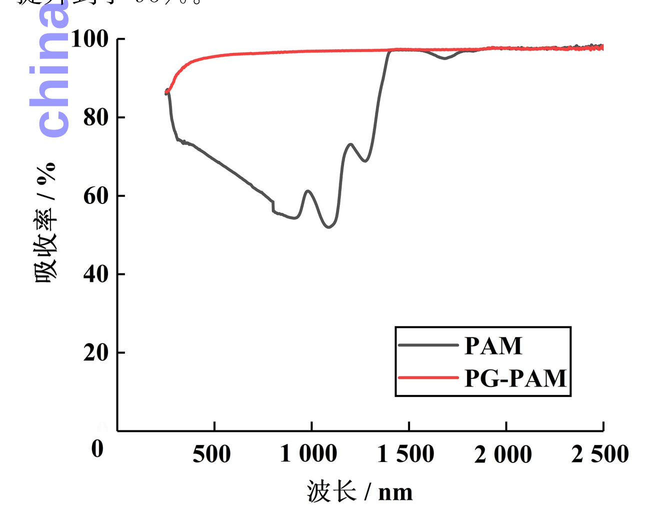
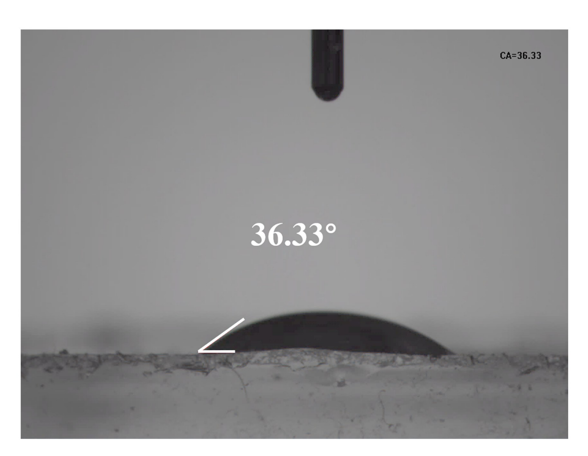


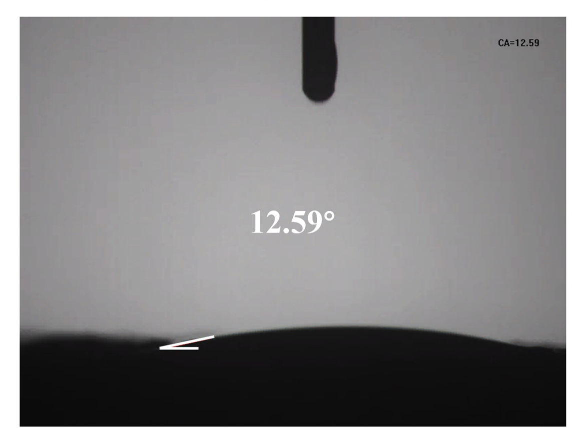
图 3 PAM-PDA-PEG 的 UV-vis-NIR 吸收光谱

2.3 水接触角

图 4 是两种不同样品的水接触角图片，样品的亲水性可以通过水接触角更直观的展现出来。如图 4(a)所示，PAM 的接触角为 36.33°，说明 PAM 本身亲水性良好。而大量亲水基团的加入进一步改善了样品的亲水性，如图 4(b)所示，PAM-PDA-PEG 的接触角为 12.59°，说明其毛细作用得到加强，更加有利于水分的输送。



(a) PAM



(b) PG-PAM

图 4 不同样品的接触角图片

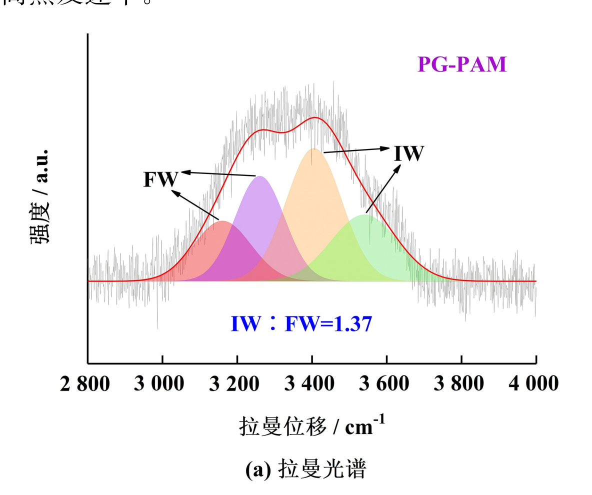
2.4 Raman

图 5 是 PG-PAM 的蒸发焓分析图。通过拉曼光谱分析了 PAM-PDA-PEG 内水分的组成，如图 5(a)所示，在 3 123 cm^{-1} 和 3 258 cm^{-1} 处的两个峰是自由水的 O—H 伸缩峰，而 3 412 cm^{-1} 和 3 601 cm^{-1} 处的 O—H 伸缩峰代表的是具有弱氢键的中间水。通过对中间水和自由水的峰面积积分对比，得到 PAM-PDA-PEG 中的中间水与自由水之比为 1.37。进一步根据公式

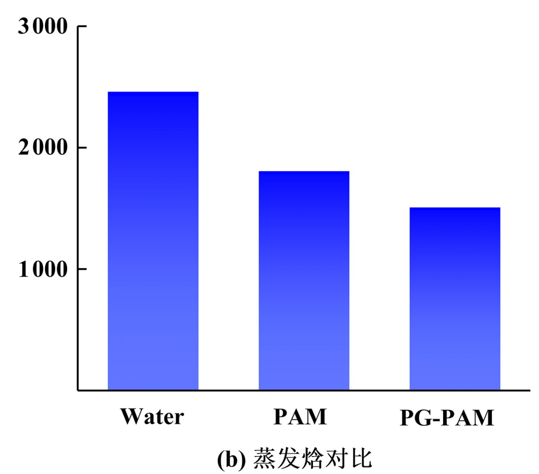
$$U_{in} = E_0 m_0 = E_{equ} m_g , \tag{2}$$

计算了不同样品的蒸发焓，式中：E_{equ} 为样品的等效蒸发焓；U_{in} 为相同输入功率；E_0 为水的蒸发焓；m_0 为水的质量变化；m_g 为装置的质量变化[23]。如图 5(b)所示，PAM 的蒸发焓为 1 806 J·g^{-1}，而 PAM-PDA-PEG 内由于含有许多的中间水，降低了蒸发所需要的能量，所以它的蒸发焓为 1 508 J·g^{-1}，远远低

于水的蒸发焓 2 460 J·g^{-1}，因此相同条件下更有利于提高蒸发速率。

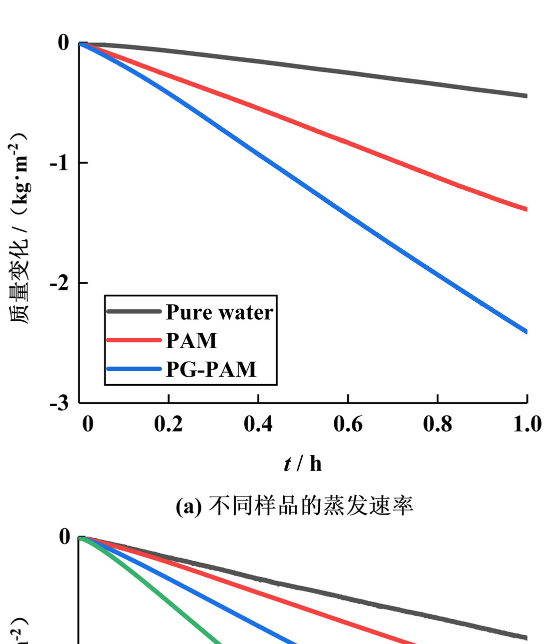


(a) 拉曼光谱

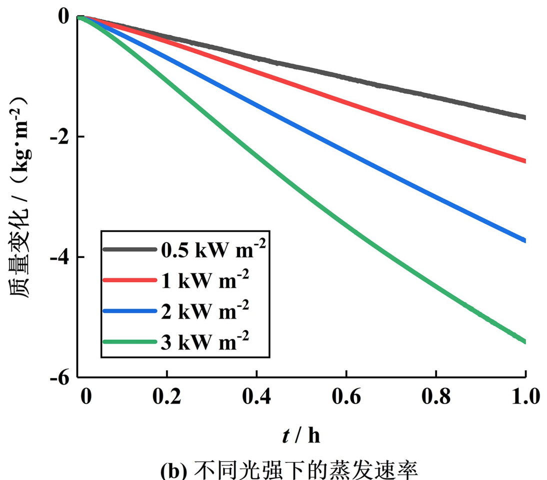


(b) 蒸发焓对比

图 5　蒸发焓分析



(a) 不同样品的蒸发速率



(b) 不同光强下的蒸发速率

图 6　水蒸发性能研究

2.5　蒸发性能测试

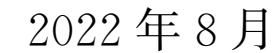
图 6 是样品的水蒸发性能研究图。不同样品的蒸发性能如图 6(a)所示，在 1 kW·m^{-2}光照强度下，可以根据曲线斜率计算出 PAM 的蒸发速率为 1.51 kg·m^{-2}·h^{-1}。由于 PAM-PDA-PEG 的亲水性和吸光率都比 PAM 高，且还含有许多中间水，所以 PAM-PDA-PEG 的蒸发速率达到了 2.40 kg·m^{-2}·h^{-1}，是纯水蒸发速率(0.48 kg·m^{-2}·h^{-1})的 5 倍。进一步的测量了 PAM-PDA-PEG 在不同的光照强度下的蒸发速率，如图 6(b)所示，即便是在 0.5 kW·m^{-2}光照强度下，蒸发速率仍然有 1.68 kg·m^{-2}·h^{-1}。随着光照强度的增强，蒸发速率也随之提升。当光照强度为 3 kW·m^{-2}时，蒸发速率达到了 5.41 kg·m^{-2}·h^{-1}。

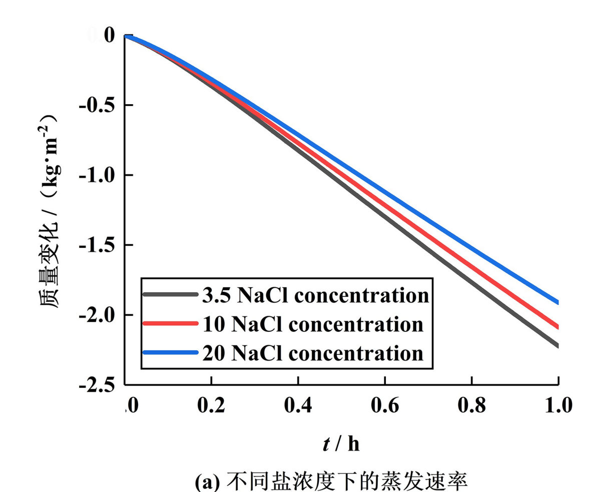
2.6　脱盐分析

图 7 是 PAM-PDA-PEG 的脱盐性能研究图。如图 7(a)所示，PAM-PDA-PEG 在不同浓度盐水测试下的蒸发速率也有所不同。当盐水浓度为 3.5%时，蒸发速率为 2.22 kg·m^{-2}·h^{-1}。由于拥有良好的水输送通道将水运输到蒸发表面，所以即便是在 20%的高浓度盐水测试下，PAM-PDA-PEG 的蒸发速率仍然达到 1.92 kg·m^{-2}·h^{-1}。进一步使用浓度为 1 000 mg/L 的不同离子溶液进行蒸发实验，测量了 PAM-PDA-PEG 蒸发后的水质，结果如图 7(b)所示，所有离子都去除了 99%以上，其中钙离子浓度低于最低检测值，水的质量明显优于世界卫生组织的安全饮用水标准。

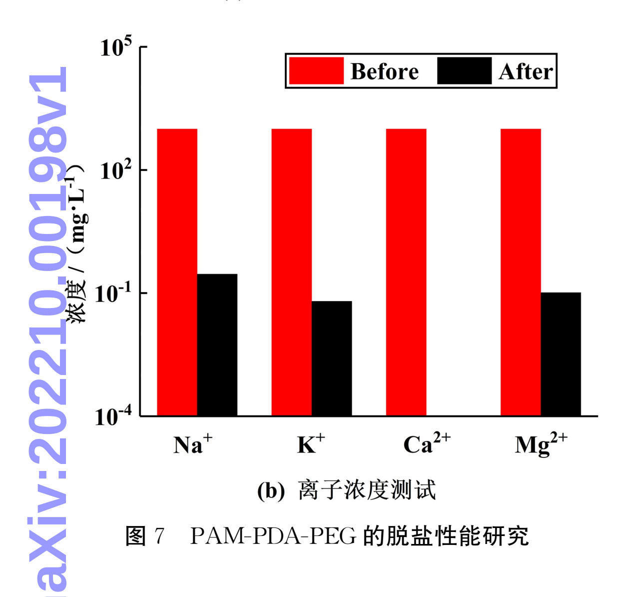
2.7　应用研究

PAM-PDA-PEG 的实际应用能力对其大规模拓展至关重要，图 8 为 PAM-PDA-PEG 的应用研究图。通过对模拟有机污染物的去除来证明 PAM-PDA-PEG 的净化能力，如图 8(a)所示，甲基橙和罗丹明 B 水溶液(50 mg/L)的吸收峰比较明显。接着用两种水溶液进行蒸发实验，将蒸发后的冷凝液通过 UV-



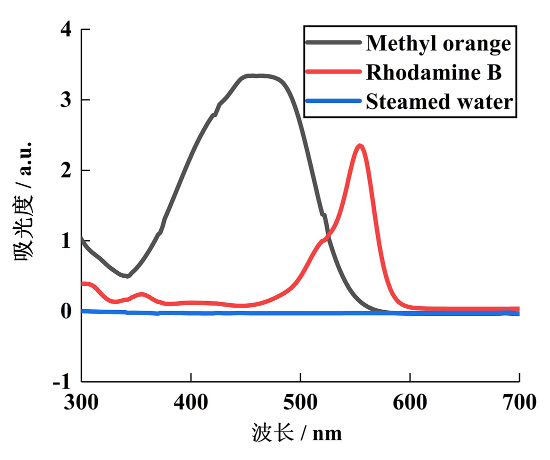


(a) 不同盐浓度下的蒸发速率

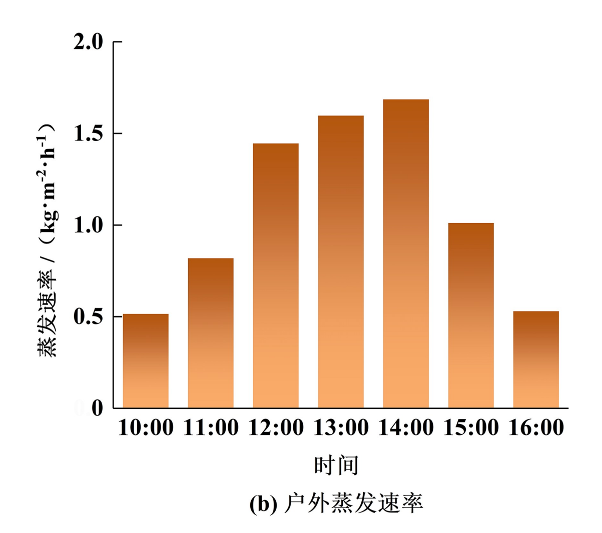


(b) 离子浓度测试

图 7 PAM-PDA-PEG 的脱盐性能研究



(a) 污染物处理前后吸光度变化



(b) 户外蒸发速率

图 8 PAM-PDA-PEG 的应用研究

vis-NIR 进行检测。结果显示两种污水净化后的吸光度接近于零,表明水中的污染物得到有效去除。此外还通过户外实验验证了 PAM-PDA-PEG 的实际水蒸发能力。如图 8(b)所示,气凝胶在户外实际蒸发速率受光照强度变化的影响产生波动,蒸发速率随着光照强度的增加而提升,最高实际蒸发速率达到 1.69 kg·m^{-2}·h^{-1}。经计算,户外实验一天平均的蒸发速率为 1.09 kg·m^{-2}·h^{-1}。这说明 PAM-PDA-PEG 在户外拥有良好的蒸发性能。

3 结束语

以聚丙烯酰胺基底,通过冷冻干燥法制备了 PAM-PDA-PEG 改性气凝胶,其具有良好的亲水性和吸光性,规则的多孔结构保证了水分的稳定输送。此外,PAM-PDA-PEG 内还含有大量的中间水,有效地降低了蒸发所需要的能量,因此它的蒸发焓为 1 508 J·g^{-1}。蒸发性能测试结果表明,PAM-PDA-PEG 的蒸发速率达到了 2.40 kg·m^{-2}·h^{-1},并且在不同光照强度和盐浓度下都具有稳定的蒸发速率。通过对蒸发后的冷凝液检测,证明了 PAM-PDA-PEG 可以有效降低水中的离子浓度和去除污染物。最后将 PAM-PDA-PEG 放至户外实验验证其实际的应用能力,受光照强度的影响蒸发速率和实验值相比有一定的差距,蒸发器在复杂环境中的稳定性需要进一步提升。

参考文献:

[1] LU Y, ZHANG H, FAN D Q, et al. Coupling solar-driven photothermal effect into photocatalysis for sustainable water treatment[J]. Journal of Hazardous Materials, 2022, 423: 127128.

[2] GUAN H S, FAN T T, BAI H Y, et al. A waste biomass-derived photothermic material with high salt-resistance for efficient solar evaporation[J]. Carbon, 2022, 188: 265-275.

[3] XU X H, OZDEN S, BIZMARK N, et al. A bioinspired elastic hydrogel for solar-driven water purification[J]. Advanced Materials, 2021, 33(18): 2007833.

[4] ZHANG B P, WONG P W, AN A K, et al. Photother-

mally enabled MXene hydrogel membrane with integrated solar-driven evaporation and photodegradation for efficient water purification[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133054.

[5] ZHOU J H, GU Y F, LIU P F, et al. Development and evolution of the system structure for highly efficient solar steam generation from zero to three dimensions [J]. Advanced Functional Materials, 2019, 29(50): 1903255.

[6] XU Y Z, XU J L, ZHANG J Y, et al. All-in-one polymer sponge composite 3D evaporators for simultaneous high-flux solar-thermal desalination and electricity generation[J]. Nano Energy, 2022, 93: 106882.

[7] XIAO Q B, ZHU Y, XI Y L, et al. Highly charged hydrogel with enhanced donnan exclusion toward ammonium for efficient solar-driven water remediation[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 430: 133019.

[8] WANG W B, SHI Y S, ZHANG C L, et al. Solar seawater distillation by flexible and fully passive multistage membrane distillation[J]. Nano Letters, 2021, 21(12): 5068-5074.

[9] WU X H, CAO S S, GHIM D C, et al. A thermally engineered polydopamine and bacterial nanocellulose bilayer membrane for photothermal membrane distillation with bactericidal capability[J]. Nano Energy, 2021, 79: 105353.

[10] BIAN Y, TANG K, TIAN L Y, et al. Sustainable solar evaporation while salt accumulation[J]. ACS Applied Materials and Interface, 2021, 13(4): 4935-4942.

[11] HUANG L, JIANG H F, WANG Y P, et al. Enhanced water yield of solar desalination by thermal concentrated multistage distiller[J]. Desalination, 2020, 477: 114260.

[12] SHI Y, MENG N, WANG Y, et al. Scalable fabrication of conjugated microporous polymer sponges for efficient solar steam generation[J]. ACS Applied Materials and Interface, 2022, 14(3): 4522-4531.

[13] ZHANG S, ZHANG Y, CHUNG T S. Facile preparation of antifouling hollow fiber membranes for sustainable osmotic power generation[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2016, 4(3): 1154-1160.

[14] MU P, ZHANG Z, BAI W, et al. Superwetting monolithic hollow-carbon-nanotubes aerogels with hierarchically nanoporous structure for efficient solar steam generation[J]. Advanced Energy Materials, 2019, 9(1): 1802158.

[15] HU C S, LI H J, WANG J Y, et al. Mushroom-like rGO/PAM hybrid cryogels with efficient solar-heating water evaporation[J]. ACS Applied Energy Materials, 2019, 2(10): 7554-7563.

[16] XU T, XU Y X, WANG J Y, et al. Sustainable self-cleaning evaporator for long-term solar desalination using gradient structure tailored hydrogel[J]. Chemical Engineering Journal, 2021, 415: 128893.

[17] HE J X, FAN Y K, XIAO C H, et al. Enhanced solar steam generation of hydrogel composite with aligned channel and shape memory behavior[J]. Composites Science and Technology, 2021, 204: 108633.

[18] SUN Y, GAO J P, LIU Y, et al. Copper sulfide-macroporous polyacrylamide hydrogel for solar steam generation[J]. Chemical Engineering Science, 2019, 207: 516-526.

[19] GUO Y H, BAE J W, FANG Z W, et al. Hydrogels and hydrogel-derived materials for energy and water sustainability[J]. Chemical Reviews, 2020, 120(15): 7642-7707.

[20] GUO Y H, YU G H. Engineering hydrogels for efficient solar desalination and water purification[J]. Accounts of Materials Research, 2021, 2(5): 374-384.

[21] WANG P F, WANG X Y, CHEN S Y, et al. Reduced red mud as the solar absorber for solar-driven water evaporation and vapor-electricity generation[J]. ACS Applied Materials and Interface, 2021, 13(26): 30556-30564.

[22] MU X J, GU Y F, WANG P F, et al. Energy matching for boosting water evaporation in direct solar steam generation[J]. Solar RRL, 2020, 4(10): 2000341.

[23] ZHOU X Y, GUO Y H, ZHAO F, et al. Hydrogels as an emerging material platform for solar water purification[J]. Accounts of Chemical Research, 2019, 52(11): 3244-3253.

编辑:梁王欢